

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/386	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06515 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04566 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 32 750.8 30. Juli 1997 (30.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkrath (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CLEANING AGENT FOR HARD SURFACES, CONTAINING GLUCANASE (54) Bezeichnung: GLUCANASEHALTIGES REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The invention relates to agents for cleaning hard surfaces, such as for cleaning crockery by machine in particular. The aim of the invention is to improve the cleaning quality of such agents in relation to polysaccharide stains. To this end, the inventive agent for cleaning hard surfaces, especially crockery, was developed. Said inventive cleaning agent contains a β-glucanase as well as the usual constituents, said other constituents being compatible with this enzyme.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Bei Mitteln zur Reinigung harter Oberflächen, wie beispielsweise zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr, sollte die Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch die Entwicklung eines Mittels zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β-Glucanase enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Glucanasehaltiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, die zur Erhöhung ihrer Reinigungsleistung β -Glucanase enthalten.

Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen und Amylasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Sie werden primär zur Entfernung von Protein-, Fett- beziehungsweise Stärkeanschmutzungen eingesetzt.

Im Zusammenhang mit Polysaccharid-Anschmutzungen besteht das Problem, daß natürlich vorkommende Polysaccharide, wie sie beispielsweise in Nahrungsmitteln enthalten sind, normalerweise nicht ausschließlich aus Stärke bestehen, sondern auch andere beziehungsweise anders verknüpfte Saccharide enthalten. Während für den Einsatz in Reinigungsmitteln für Geschirr vorgesehene α -Amylasen in aller Regel gut geeignet sind, den Stärkeanteil von Polysaccharid-Anschmutzungen in wasserlösliche Oligosaccharide zu hydrolysieren, kann ihr Vermögen zur Schmutzentfernung als verbesserungswürdig empfunden werden, wenn es sich um Anschmutzungen aus anderen Polysacchariden handelt oder diese größere Teile der Polysaccharid-Anschmutzungen ausmachen. So treten insbesondere in nicht oder wenig raffinierten Cerealien wie zum Beispiel Haferflocken, Müsli, Cornflakes oder Vollkornteig höhere Anteile an Glucanen und Lichenanen auf, die auf Geschirr, das mit diesen Nahrungsmitteln in Kontakt gekommen ist, zu nur schwer entfernbaren Anschmutzungen führen.

Die Anmelderin hatte sich zum Ziel gesetzt, hier Abhilfe zu schaffen und ein Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, wie beispielsweise zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr zu entwickeln, das verbesserte Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen aufweist.

Gegenstand der Erfindung, mit der das vorstehende Problem gelöst werden soll, ist ein für die Anwendung zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr geeignetes Mittel, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase enthält.

Als β -Glucanasen sollen hier Enzyme aus der Klasse der Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73; Lichenasen) bezeichnet werden. Ebenfalls als β -Glucanasen im Sinne der Erfindung gelten Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39; Laminarinasen). β -Glucanasen spalten Mischglucane, die alternierend in 1,3- und 1,4- β -glucosidischer Bindung verknüpft sind, in Oligosaccharide. Solche polymeren Mischglucane sind in unterschiedlichen Anteilen in praktisch allen Getreideprodukten enthalten. Enzyme, welche diese zu spalten vermögen, wurden bisher vor allem in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Futtermittelindustrie, der Textilindustrie und der Stärkeverarbeitung eingesetzt (R. Borriß, „ β -Glucan-spaltende Enzyme“, in H. Ruttloff, „Industrielle Enzyme“, Kapitel 11.5, Behr's Verlag, Hamburg, 1994).

Erfindungsgemäß einsetzbare β -Glucanasen sind aus Mikroorganismen, beispielsweise *Achromobacter lunatus*, *Athrobacter luteus*, *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Disporotrichum dimorphosporum*, *Humicola insolens*, *Penicillium emersonii*, *Penicillium funiculosum* oder *Trichoderma reesei*, erhältlich. Ein handelsübliches Produkt wird zum Beispiel unter der Bezeichnung Cereflo® (Hersteller: Novo Nordisk A/S) angeboten. Zu den bevorzugten β -Glucanasen gehört ein aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhältliches Enzym, das Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 197 32 751 ist.

β -Glucanase wird in erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingearbeitet, daß sie glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,05 U/g bis 2 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,5 U/g aufweisen. Die Bestimmung der glucanolytischen Aktivität beruht auf Modifizierungen des von M. Lever in Anal. Biochem. 47 (1972), 273-279 und Anal. Biochem. 81 (1977), 21-27 beschriebenen Verfahrens. Dazu wird eine 0,5 gewichtsprozentige Lösung von β -Glucan in 50 mM Glycinpuffer (pH 9,0) eingesetzt. 250 μ l dieser Lösung werden zu 250 μ l einer Lösung, die das auf glucanolytische Aktivität zu testende Mittel enthält, gegeben und 30 Minuten bei 40 °C inkubiert. Anschließend werden 1,5 ml einer 1 gewichtsprozentigen Lösung von p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in 0,5 M NaOH, die 1 mM Bismutnitrat und 1 mM Kaliumnatriumtartrat enthält, zugegeben und die Lösung wird 10 Minuten auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen (2 Minuten 0 °C) wird bei Raumtemperatur die Absorption bei 410 nm (zum Beispiel unter Verwendung eines Photometers Uvikon®

930) unter Verwendung einer Glukose-Eichkurve gegenüber einem Blindwert bestimmt. Als Blindwert wird eine Lösung herangezogen, die wie die Meßlösung vorbereitet wurde mit dem Unterschied, daß man die Glucan-Lösung erst nach der Zugabe der PAHBAH-Lösung zugibt. 1 U entspricht der Enzymmenge, die unter diesen Bedingungen 1 µmol Glucose pro Minute erzeugt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von β -Glucanase zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, und ein Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, durch den Einsatz von β -Glucanase. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die β -Glucanase, allein oder als Komponente eines Vorbehandlungsmittels, im Sinne eines Vorbehandlungsschrittes vor dem Spülvorgang auf mit Polysaccharid-Anschmutzungen verunreinigtes Geschirr aufgetragen werden. Vorzugsweise kommt die β -Glucanase dabei jedoch als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittel- beziehungsweise Geschirrspülflotten enthalten kann, zum Einsatz. Dabei sind glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,1 U/l bis 6 U/l, insbesondere von 0,15 U/l bis 1,5 U/l in der wäßrigen Reinigungslösung bevorzugt. Im Rahmen manueller oder insbesondere maschineller Spülverfahren, zum Beispiel dem üblichen Haushaltsspülen unter Einsatz von Spülmaschinen, müssen die genannten glucanolytischen Aktivitäten nicht über den gesamten Spülzyklus aufrechterhalten bleiben, um das gewünschte Reinigungsergebnis zu erzielen, solange gewährleistet ist, daß zumindest kurzfristig, beispielsweise über ca. 1 bis 20 Minuten, insbesondere 5 bis 15 Minuten, eine glucanolytische Aktivität im genannten Bereich auftritt.

β -Glucanase kann insbesondere zum Einsatz in teilchenförmigen Mitteln, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 für andere Enzyme beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

Da sich die Reinigungsleistung von amylolytischen und β -glucanolytischen Enzymen insbesondere in Mitteln für die Reinigung von Geschirr in unerwarteter Weise verstärkt, wenn man derartige Enzyme in Kombination einsetzt, enthält ein erfindungsgemäßes Mittel vorzugsweise zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Amylase. Ein erfindungsgemäßes Mittel weist insbesondere eine amylolytische Aktivität im Bereich von etwa 0,5 U/g bis etwa 3 U/g, insbesondere von etwa 1 U/g bis etwa 2 U/g auf. Die Amylaseaktivität wird analog dem oben für die Glucanaseaktivität beschriebenen standardisierten Verfahren unter Einsatz von löslicher Stärke statt Glucan bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten β -Glucanase im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikrogaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden

von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser polymeren Säuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes maschinelles Reinigungsmittel für Geschirr die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird jedoch vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%,

vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, kann das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat variieren.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der-Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin

(DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688

beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen und/oder zwitterionischen Tensiden, zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme

nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der erfindungswesentlichen β -Glucanase und der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*,

Humicola lanuginosa, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Sofern die Reinigungsmittel, zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfett-säureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole

mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten diese 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der

thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere die Enzyme sowie gegebenenfalls Bleichmittel zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele

Ein Reinigungsmittel (**V1**) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 31 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, 1 Gew.-Teil Protease- und 2 Gew.-Teile Amylase-Granulat (Termamyl® 60T), 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat und 4 Gew.-Teile N,N,N',N'-Tetraacetylenhydriamin (TAED), ein Mittel gemäß der Erfindung (**M1**), das ansonsten wie **V1** zusammengesetzt war, aber zusätzlich 1,7 Gew.-Teile Cereflo® 200 L enthielt, und ein ebenfalls erfindungsgemäßes Mittel (**M2**), welches statt dessen die doppelte Aktivität an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 575 (Dosierungen von jeweils 25 g des zu testenden Mittels im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 4 mit standardisierten Haferflockenanschmutzungen versehene Teller gespült und die Entfernung der Anschmutzung – nach Anfärbung mittels der Jod-Stärke- Reaktion – anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starke Anschmutzung) bis 10 (= keinerlei Anschmutzung erkennbar) benotet. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel **M1** und **M2** sind signifikant besser als der Wert für das Vergleichsprodukt **V1**.

Tabelle 1: Noten für die Reinigungsleistung

Mittel	Reinigungsleistung
M1	8,3
M2	7,5
V1	6,5

Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel dem nicht erfindungsgemäßen Mittel in der Reinigungsleistung signifikant überlegen ist.

Patentansprüche

1. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, enthaltend neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,05 U/g bis 2 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,5 U/g aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhältliche β -Glucanase enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Amylase enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine amylolytische Aktivität im Bereich von 0,5 U/g bis 3 U/g, insbesondere von 1 U/g bis 2 U/g aufweist.
6. Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthält.
7. Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat, enthält.

8. Verwendung von β -Glucanase zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf harten Oberflächen, insbesondere auf Geschirr.
9. Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß man β -Glucanase einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man β -Glucanase als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Reinigungslaugen enthalten kann, einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Reinigungslösung eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 16153 A (PROCTER & GAMBLE) 30 May 1996 see claims 1-8, 11, 12	1, 4-7
A	see examples 3, 4	2, 3, 8-11
X	EP 0 709 452 A (PROCTER & GAMBLE) 1 May 1996	1, 4, 5
A	see claims 1-4, 7, 8 see page 8, line 41 - page 10, line 23	2, 3, 6-11
X	WO 95 35362 A (GIST BROCADES BV) 28 December 1995 see page 4, line 5 - page 8, line 12 see page 11, line 19 - line 37 see page 22, line 35 - page 23, line 2 see claims 1, 2, 7, 12, 14, 15, 19	1, 8, 9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1998

Date of mailing of the international search report

10/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04566

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 999 A (PROCTER & GAMBLE) 29 January 1997 see page 10, line 39 - line 43	1,4-7
A	see page 2, line 50 - page 3, line 16 see page 11, line 45 - page 13, line 20 see examples 14,15 ---	2,3,8-11
X	EP 0 747 470 A (PROCTER & GAMBLE) 11 December 1996 see page 7, line 40 - line 45 see page 8, line 25 - page 10, line 8 see page 2, line 55 - page 3, line 3	1,4,5
A	see claims; examples 1-8 ---	2,3,6-11
X	WO 97 19155 A (PROCTER & GAMBLE) 29 May 1997 see page 10, line 20 - line 26	1,4-7
A	see page 12, line 12 - line 14; claims 1,7,8 ---	2,3,8-11
X	EP 0 756 000 A (PROCTER & GAMBLE) 29 January 1997	1,4-7
A	see page 10, line 14 - line 19 see claims 1-4,9 ---	2,3,8-11
P,X	DE 196 19 221 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO) 20 November 1997 see claims see page 5, line 27 - line 40 ---	1
X	DE 39 21 839 A (HENKEL KGAA) 17 January 1991 see claims; example 1 ---	1,4
X	WO 96 23579 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH) 8 August 1996 see abstract ---	1
X	GB 2 283 982 A (TOAD INNOVATIONS LTD) 24 May 1995 see example 2 ---	1
A	WO 97 13862 A (GIST BROCADES BV) 17 April 1997 see claims 5-11,13,14,17,19 ---	1
A	WO 92 06184 A (GENENCOR INT) 16 April 1992 see claims; example 9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616153 A	30-05-1996	BR 9510332 A CN 1171810 A EP 0792342 A JP 10509474 T US 5837010 A	02-06-1998 28-01-1998 03-09-1997 14-09-1998 17-11-1998
EP 0709452 A	01-05-1996	BR 9509463 A CN 1170429 A JP 10508057 T WO 9613568 A US 5786316 A	14-10-1997 14-01-1998 04-08-1998 09-05-1996 28-07-1998
WO 9535362 A	28-12-1995	AU 2886095 A CA 2193117 A EP 0766727 A FI 965042 A NO 965407 A	15-01-1996 28-12-1995 09-04-1997 16-12-1996 24-01-1997
EP 0755999 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0756000 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
EP 0747470 A	11-12-1996	CA 2224154 A CA 2224182 A CN 1192236 A WO 9641867 A	27-12-1996 27-12-1996 02-09-1998 27-12-1996
WO 9719155 A	29-05-1997	AU 7528196 A CZ 9801360 A EP 0876452 A	11-06-1997 14-10-1998 11-11-1998
EP 0756000 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0755999 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
DE 19619221 A	20-11-1997	AU 3122397 A WO 9743482 A	05-12-1997 20-11-1997
DE 3921839 A	17-01-1991	DE 59005691 D DK 482046 T	16-06-1994 26-09-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3921839 A		WO 9100333 A EP 0482046 A ES 2052262 T JP 4506475 T PT 94540 A,B	10-01-1991 29-04-1992 01-07-1994 12-11-1992 20-03-1991
WO 9623579 A	08-08-1996	DE 19503060 A EP 0808212 A	08-08-1996 26-11-1997
GB 2283982 A	24-05-1995	NONE	
WO 9713862 A	17-04-1997	AU 7294496 A EP 0797670 A JP 10510721 T	30-04-1997 01-10-1997 20-10-1998
WO 9206184 A	16-04-1992	US 5290474 A CA 2093423 A EP 0586375 A FI 931493 A JP 7503026 T US 5475101 A US 5419778 A US 5770104 A US 5753484 A US 5328841 A	01-03-1994 01-12-1992 16-03-1994 01-04-1993 30-03-1995 12-12-1995 30-05-1995 23-06-1998 19-05-1998 12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04566

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/386

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 16153 A (PROCTER & GAMBLE) 30. Mai 1996 siehe Ansprüche 1-8,11,12	1,4-7
A	siehe Beispiele 3,4 ---	2,3,8-11
X	EP 0 709 452 A (PROCTER & GAMBLE) 1. Mai 1996	1,4,5
A	siehe Ansprüche 1-4,7,8 siehe Seite 8, Zeile 41 - Seite 10, Zeile 23 ---	2,3,6-11
X	WO 95 35362 A (GIST BROCADES BV) 28. Dezember 1995 siehe Seite 4, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 12 siehe Seite 11, Zeile 19 - Zeile 37 siehe Seite 22, Zeile 35 - Seite 23, Zeile 2 siehe Ansprüche 1,2,7,12,14,15,19 ---	1,8,9
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 999 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Januar 1997 siehe Seite 10, Zeile 39 - Zeile 43	1,4-7
A	siehe Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 16 siehe Seite 11, Zeile 45 - Seite 13, Zeile 20 siehe Beispiele 14,15 ---	2,3,8-11
X	EP 0 747 470 A (PROCTER & GAMBLE) 11. Dezember 1996 siehe Seite 7, Zeile 40 - Zeile 45 siehe Seite 8, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 8 siehe Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 3	1,4,5
A	siehe Ansprüche; Beispiele 1-8 ---	2,3,6-11
X	WO 97 19155 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Mai 1997 siehe Seite 10, Zeile 20 - Zeile 26	1,4-7
A	siehe Seite 12, Zeile 12 - Zeile 14; Ansprüche 1,7,8 ---	2,3,8-11
X	EP 0 756 000 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Januar 1997 siehe Seite 10, Zeile 14 - Zeile 19 siehe Ansprüche 1-4,9 ---	1,4-7
A	---	2,3,8-11
P,X	DE 196 19 221 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO) 20. November 1997 siehe Ansprüche siehe Seite 5, Zeile 27 - Zeile 40 ---	1
X	DE 39 21 839 A (HENKEL KGAA) 17. Januar 1991 siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,4
X	WO 96 23579 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH) 8. August 1996 siehe Zusammenfassung ---	1
X	GB 2 283 982 A (TOAD INNOVATIONS LTD) 24. Mai 1995 siehe Beispiel 2 ---	1
A	WO 97 13862 A (GIST BROCADES BV) 17. April 1997 siehe Ansprüche 5-11,13,14,17,19 ---	1
A	WO 92 06184 A (GENENCOR INT) 16. April 1992 siehe Ansprüche; Beispiel 9 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9616153 A	30-05-1996	BR 9510332 A CN 1171810 A EP 0792342 A JP 10509474 T US 5837010 A	02-06-1998 28-01-1998 03-09-1997 14-09-1998 17-11-1998
EP 0709452 A	01-05-1996	BR 9509463 A CN 1170429 A JP 10508057 T WO 9613568 A US 5786316 A	14-10-1997 14-01-1998 04-08-1998 09-05-1996 28-07-1998
WO 9535362 A	28-12-1995	AU 2886095 A CA 2193117 A EP 0766727 A FI 965042 A NO 965407 A	15-01-1996 28-12-1995 09-04-1997 16-12-1996 24-01-1997
EP 0755999 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0756000 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
EP 0747470 A	11-12-1996	CA 2224154 A CA 2224182 A CN 1192236 A WO 9641867 A	27-12-1996 27-12-1996 02-09-1998 27-12-1996
WO 9719155 A	29-05-1997	AU 7528196 A CZ 9801360 A EP 0876452 A	11-06-1997 14-10-1998 11-11-1998
EP 0756000 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0755999 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
DE 19619221 A	20-11-1997	AU 3122397 A WO 9743482 A	05-12-1997 20-11-1997
DE 3921839 A	17-01-1991	DE 59005691 D DK 482046 T	16-06-1994 26-09-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

II Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3921839 A		WO 9100333 A EP 0482046 A ES 2052262 T JP 4506475 T PT 94540 A,B	10-01-1991 29-04-1992 01-07-1994 12-11-1992 20-03-1991
WO 9623579 A	08-08-1996	DE 19503060 A EP 0808212 A	08-08-1996 26-11-1997
GB 2283982 A	24-05-1995	KEINE	
WO 9713862 A	17-04-1997	AU 7294496 A EP 0797670 A JP 10510721 T	30-04-1997 01-10-1997 20-10-1998
WO 9206184 A	16-04-1992	US 5290474 A CA 2093423 A EP 0586375 A FI 931493 A JP 7503026 T US 5475101 A US 5419778 A US 5770104 A US 5753484 A US 5328841 A	01-03-1994 01-12-1992 16-03-1994 01-04-1993 30-03-1995 12-12-1995 30-05-1995 23-06-1998 19-05-1998 12-07-1994